

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **10-330520**(43)Date of publication of application : **15.12.1998**

(51)Int.Cl.

**C08J 9/00  
B01D 39/16  
H01G 9/02  
H01M 2/16  
// C08L 23:00**(21)Application number : **09-139555**(71)Applicant : **NITTO DENKO CORP**(22)Date of filing : **29.05.1997**(72)Inventor : **NISHIYAMA SOJI  
ASANO TAKESHI  
KANEDA MITSUHIRO  
HIGUCHI HIROYUKI****(54) PRODUCTION OF LAMINATED POROUS FILM**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a porous film made proof against the stoppage of pores during lamination, having sufficiently high interlaminar adhesion and being excellent in mechanical properties typified by piercing strength by forming a porous film composed of a plurality of layers in such a manner that the respective layers are laminated with each other before they are made porous by stretching.

**SOLUTION:** A molding material based on a thermoplastic resin is molded into a film so that the birefringence after molding may be 0.003 or above, at least two such films are superposed upon each other so that the directions of orientation of the films may not be substantially parallel with each other. The assemblage is integrated by heating the laminated surface to a temperature in the range of the melting point of the resin having a melting point being the lowest among those of the constituent resins  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ . This film is made porous by uniaxial orientation to produce a laminated porous film excellent in interlaminar adhesion and mechanical strengths such as piercing strength without collapsing pores.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**PRODUCTION OF LAMINATED POROUS FILM**

Bibliographic data

Patent number: JP10330520

Publication date: 1998-12-15

Inventor: NISHIYAMA SOJI; ASANO TAKESHI; KANEDA MITSUHIRO; HIGUCHI HIROYUKI

Applicant: NITTO DENKO CORP

Classification:

- international: C08J9/00; B01D39/16; H01G9/02; H01M2/16
- european:

Application number: JP19970139555 19970529

Priority number(s):

**Abstract of JP10330520**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a porous film made proof against the stoppage of pores during lamination, having sufficiently high interlaminar adhesion and being excellent in mechanical properties typified by piercing strength by forming a porous film composed of a plurality of layers in such a manner that the respective layers are laminated with each other before they are made porous by stretching.

**SOLUTION:** A molding material based on a thermoplastic resin is molded into a film so that the birefringence after molding may be 0.003 or above, at least two such films are superposed upon each other so that the directions of orientation of the films may not be substantially parallel with each other. The assemblage is integrated by heating the laminated surface to a temperature in the range of the melting point of the resin having a melting point being the lowest among those of the constituent resins  $\pm 20$  deg.C. This film is made porous by uniaxial orientation to produce a laminated porous film excellent in interlaminar adhesion and mechanical strengths such as piercing strength without collapsing pores.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330520

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00 C E S A
B 0 1 D 39/16		B 0 1 D 39/16 C
H 0 1 G 9/02	3 0 1	H 0 1 G 9/02 3 0 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16 P
		L

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-139555

(22) 出願日 平成9年(1997)5月29日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 西山 総治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 浅野 猛

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 金田 充宏

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層多孔質フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】複数層で形成される多孔質フィルムにおいて、各層を延伸多孔化する前に積層することにより、積層時において孔を閉塞することを防止し、層間の密着性が充分大きくし、かつ突刺強度をはじめとする機械的性質に優れた多孔質フィルムを提供する。

【解決手段】熱可塑性樹脂を主体とする成形材料を成形後の複屈折率が0.003以上になるようにフィルム成形し、前記フィルムの少なくとも2枚を配向方向が実質的に平行にならないように重ね合わせ、加熱して一体化し、このフィルムを一軸延伸して多孔化することにより、層間の密着性にすぐれ、かつ突刺強度等の機械的強度の優れた積層多孔質フィルムを孔を潰すことなく製造する。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂を主体とする成形材料を成形後の複屈折率が0.003以上になるようにフィルム成形する第1の手段と、該フィルムの少なくとも2枚を配向方向が実質的に平行にならないように重ね合わせ、加熱して一体化する第2の手段と、この一体化したフィルムを一軸延伸して多孔化する第3の手段とからなることを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項2】 第2の手段の加熱温度が、前記フィルムの積層する面を構成する樹脂のうち最も低い融点を有する樹脂の融点 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲である請求項1に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項3】 積層すべきフィルムの配向方向の交差する角度が、 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の範囲内にある請求項1または2に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項4】 一軸延伸における延伸方向と各フィルムの配向との角度が、 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$ である請求項1～3のいずれか1項に記載の多孔質フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分離膜、通気性フィルム、電池用セパレータ等に利用される多孔質フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 多孔質フィルムを積層することにより、単層では発揮し得ない機能を賦与できることが知られている。その目的とする所は多岐にわたっているが、孔径の異なる多孔質フィルムを積層することにより透過性に優れた非対称構造を得ること、強度の異なる多孔質フィルムを積層することによる多孔質フィルムの補強、同種の多孔質フィルムの積層によるピンホール（欠陥となる粗大孔）の防止、表面性質の異なる多孔質フィルムの積層による接着性の改善等が主なものである。

【0003】 一般に一軸延伸により得られる多孔質フィルムは延伸方向に裂けやすく、突刺し強度を始めとする機械的強度の改良に関して多くの提案がなされている。

【0004】 特開昭49-130978号公報では、一軸方向に配向された多孔質性結晶性樹脂フィルムの少なくとも2枚以上を、該フィルムの接着面に粘着剤または接着剤を部分塗布あるいは全面塗布し、次に該フィルムの配向方向を交差するように貼り合わせる方法を提案している。また、同公報では積層方法として、該フィルムの接触面にコロナ放電を施し、配向方向が交差するよう重ね合せた後、該フィルムの融点以下の温度で熱圧着する方法も併せて提案している。

【0005】 特開昭63-72063号公報では、セパレータとして2枚以上の多孔質フィルムをそれぞれの延伸方向が異なるように積層した積層シートであることを特徴とする非水電解液電池を提案している。

【0006】 特開平8-236098号公報では、機械

2

的強度に関して異方性を有する第1および第2の微孔性ポリマー層を用意し、次いで少なくとも第1の層を螺旋状に切ることににより第2の層の配向に対して第1の層の配向を交差させ、さらに第1および第2の層を面接触状に接着させる交差層バッテリーセパレータの製造方法および該製造方法により製造されるバッテリーセパレータを提案している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術はいずれも多孔質フィルムを作製した後に積層する方法であるので積層時に孔が閉塞され層間の接着性と多孔性が両立しないという問題点があった。すなわち、孔が閉塞しない温度で熱圧着しても十分な層間の接着力が得られないため、使用時において各層が独立して裂けるなど、十分な効果が得られなかった。また、接着剤により積層一体化する方法は、接着剤が孔に浸透してしまう問題の他に、接着剤が該フィルムと異なる素材であることによる制約（例えば使用時における接着剤自身又は微量成分の溶出）を有している。

【0008】 本発明は、上記従来の事情に鑑み、層間の密着性に優れ、かつ突刺強度等の機械的強度の優れた積層多孔質フィルムを孔を潰すことなく製造する方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の多孔質フィルムの製造方法は、熱可塑性樹脂を主体とする成形材料を成形後の複屈折率が0.003以上になるようにフィルム成形する第1の手段と、該フィルムの少なくとも2枚を配向方向が実質的に平行にならないように重ね合わせ、加熱して一体化する第2の手段と、この一体化したフィルムを一軸延伸して多孔化する第3の手段とからなることを特徴とする。

【0010】 前記方法においては、第2の手段の加熱温度が、前記フィルムの積層する面を構成する樹脂のうち最も低い融点を有する樹脂の融点 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。また前記方法においては、積層すべきフィルムの配向方向の交差する角度が、 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の範囲内にあることが好ましい。また前記方法においては、一軸延伸における延伸方向と各フィルムの配向との角度が、 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$ であることが好ましい。前記した本発明の構成によれば、層間の密着力が大きく、耐突抜性などの機械的性質に優れた積層多孔質フィルムを、孔を潰すことなく製造できる。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明において使用する熱可塑性樹脂は、特に限定されるものではないが、結晶性樹脂又は半結晶性樹脂が用いられ、それらの中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリ（4-メチルペンテン-1）、ポリフッ化ビニリデン等の結晶性樹脂が好ましく用いられる。これらの樹脂は単体で用いて

50

(3)

3

もよいが、共重合体として用いても、又は2種以上をブレンドして用いてもよいものである。

【0012】本発明においては、上記熱可塑性樹脂に、さらに必要に応じて老化防止剤、帯電防止剤、スリッパ剤、造核剤、充填剤等の添加剤を適量配合し、得られた組成物を二軸押出機、ニーダー、ロール、バンバリーミキサー等により熔融混練し、次いでTダイ押出成形、インフレーション成形等によりフィルム状に熔融成形される。

【0013】結晶性樹脂は高ドラフト比で成形することによりラメラ（板状結晶）がフィルムの引取方向に対して垂直方向に列をなして並んだ構造（row structure）をとることが知られている（例えば、H.S.Bierenbaum et al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. vol. 13, No. 1, P. -2, (1974)）。

【0014】結晶配向性が極端に低いと、後に行われる延伸工程において充分多孔化しない。従って、本発明におけるフィルム成形に際しては、高ドラフト比で成形を行い、得られたフィルムの複屈折率を0.003以上、より好ましくは0.005以上になるような条件で作業する必要がある。尚、この複屈折率はフィルム成形性の観点から通常0.03以下が好ましいが、上限について特に限定されるものではない。

【0015】尚、複屈折率の測定方法としてはアッベ屈折計を用い2方向から屈折率を測定しその差異より算出する方法、コンペンセータを用いる方法等があるが、本発明においては自動複屈折計（COBRA-21C；神崎製紙（株）製）を使用して測定した値を用いた。

【0016】次いで、上記の如くして得た配向非多孔質フィルムを少なくとも2枚用い、その配向方向が平行にならないように配置し、加熱加圧することにより積層一体化する。積層するフィルムの組成、構成およびその組み合わせは、その最終的な目的に応じて選択される。従って、全く同質のフィルムを積層しても良いし、また、異なった材質のフィルムを積層しても良い。また、予め多層構造に成形したフィルムを複数枚積層しても良い。

【0017】同質のフィルムを積層する場合を例示すると、ポリエチレン単体フィルム同士の積層、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドフィルム同士の積層、ポリエチレンとポリブテンとのブレンドフィルム同士の積層等が挙げられる。

【0018】また、異なった材質のフィルムの積層としては、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドフィルムと、ポリプロピレン単体フィルムとの積層、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドフィルムと、ポリエチレン単体フィルムとの積層等が挙げられる。

【0019】予め多層構造に成形したフィルムの複数枚積層としては、ポリプロピレンとポリエチレンとの2層共押し出し成形によるフィルム同士の積層、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンド層を外層にし、ポリプロ

4

ピレンを内層にした3層共押し出し成形によるフィルム同士の積層等が挙げられる。

【0020】積層枚数は2層以上で特に限定されないが、通常2層から50層程度である。積層枚数が多いほど機械的強度が良好となるが、一方積層前のフィルムの厚さが薄くなるので操作が困難となる。フィルムの厚みとしては、1～100μmが好ましい。

【0021】本発明においては、2層以上のフィルムが平行にならないように重ね合わされるが、積層されるフィルムの配向方向の交差する角度は、すべてのフィルムが10°～90°の範囲内にあることが好ましく、30°～60°の範囲内にあることが特に好ましい。

【0022】尚、2つの配向方向が交差する角度は任意の角とその角の補角となる角を対象とした2通りの角度が存在するが、本発明における交差角とは、平面上で交差した延伸方向を表現する2直線により区切られた4つの部分に対して延伸方向が存在する部分に対応した角度を言う。この角度が小さすぎると機械的強度が小さく、この角度が大きすぎると延伸多孔化が困難となる。

【0023】このような交差角度を実現する方法については特に限定されないが、短冊状の配向フィルムを特定の交差角になるように複数枚重ね合わせる方法や、インフレーション成形で押し出したフィルムをスパイラル状にカットし、長手方向に対して斜めに配向したフィルムを作製し、これを配向方向が交差するように複数枚重ね合わせる方法等が挙げられる。

【0024】積層する温度は、フィルムを構成する樹脂のうち最も低い融点を有する樹脂の融点±20℃にて行うことが好ましい。積層する温度が低すぎるとフィルムの融着が不十分となり、延伸時に剥がれたり延伸後の多孔質フィルムの機械的強度が低くなってしまう。また、この温度が高すぎる場合には、フィルムの結晶配向性が極端に低下してしまい、後の延伸工程における多孔化が不十分となる。結晶配向性が極端に低下する温度は通常融点付近であるが、2種以上の樹脂を用いる場合には最も低い融点を有する樹脂の融点より約20℃高い温度においてもその結晶配向性が維持される。この理由は明確ではないが、おそらく一旦熔融した低融点樹脂が高融点樹脂の結晶構造に対してエピタキシャル成長することによりその結晶配向性が維持されるものと考えられる。

【0025】ブレンド又は積層等して2種以上の樹脂を用いる場合、特に分離膜や電池用セパレータ等のように多孔質フィルムに透過性が必要な場合には、積層する温度はフィルムを構成する樹脂の融点のうち最も低い融点を基準とすることに意義がある。その理由は、融点を20℃以上超えた高温に曝された樹脂は配向を失い、後の延伸工程において多孔化せず、その結果、最終的に得られる多孔質フィルムは透過性を持たないためである。したがって、最も低い融点を有する樹脂は積層される面に配置することが好ましい。このような配置にす

(4)

5

ることにより、最も低い積層温度で最も良好な融着が得られる。

【0026】また、本発明の方法は非多孔質のフィルムを積層するので、積層時に圧力をかけても、その構造が破壊されることがない。従って、通常のラミネートロールを用いることができる他、プレス等の加熱された金属板を用いる方法等を採用することができる。

【0027】上記のように積層して得られるフィルムに対して、必要ならば熱処理を行ってもよい。熱処理を行うことにより該積層フィルムの結晶性を高めることができ、後に行われる延伸工程における微細孔の形成が促進され、高気孔率の多孔質フィルムを得ることができる。

【0028】本発明の方法においては、上記の積層一体化工程の後に初めて延伸多孔化される。延伸方法は、従来から知られているロール式延伸等により行うことができる。

【0029】この延伸工程における延伸方向は延伸方向と各フィルムの配向方向とがなす角度は $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$ の範囲内にあることが好ましく、 $15^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の範囲内にあることが特に好ましい。

【0030】この角度が大きすぎると配向結晶化した非多孔質フィルムの結晶ラメラ間の剥離が効率的に行われないために多孔化が困難となる。延伸方向とフィルムの配向方向がなす角度を上記の範囲にするためには、各々のフィルムの配向方向がなす角度における最大の角度に対して $1/2$ の角度を示す方向に延伸することが好ましい。

【0031】延伸は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ （以下、「 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ での延伸」を低温延伸と称す）で行う。延伸温度が低すぎると作業中にフィルムの破断が生じ易く、高すぎると多孔化し難い。このときの、延伸率は、限定されるものではないが、通常 $20 \sim 400\%$ 好ましくは $50 \sim 300\%$ とされる。なお、この延伸率( $M_1\%$ )は下記の数式(1)によって表される。数式(1)中における $L_0$ は低温延伸前の寸法、 $L_1$ は低温延伸後の寸法である。

【0032】

【数1】

$$M_1 = \{ (L_1 - L_0) / L_0 \} \times 100$$

【0033】本発明においては、上記の如く低温延伸したのち、特に限定されるものではないが、 $60^{\circ}\text{C}$ 以上で該フィルムを成す樹脂（組成物）の最も低い融点以下の温度にて再び延伸（以下、「高温延伸」と称す）してもよい。この延伸時における温度が低すぎるとフィルムの破断が生じ易くなり、高すぎると、多孔質フィルムの多孔性が失われるので、通常上記温度にて延伸することが好ましい。

【0034】尚、高温延伸時の延伸率は、特に限定されるものではないが、通常 $10 \sim 500\%$ である。この延伸率( $M_2\%$ )は下記の数式(2)により表される。数

6

式(2)中における $L_2$ は高温延伸を行った後の寸法、 $L_1$ は高温延伸前の寸法（低温延伸後の寸法）である。また、この高温延伸は多段にわたって行ってもよい。

【0035】

【数2】

$$M_2 = \{ (L_2 - L_1) / L_1 \} \times 100$$

【0036】また、延伸作業を施して得られる多孔質フィルムは延伸時における応力が残留し、延伸方向に寸法が収縮し易いので、延伸後にその延伸方向の寸法を予め熱収縮させることにより、寸法安定性を改善することもできる。この熱収縮は延伸温度と同じ温度またはそれ以上の温度で行うことが好ましい。熱収縮させる度合は、通常、延伸後のフィルム長さが $10 \sim 40\%$ 減少する程度とされる。

【0037】尚、多孔質フィルムにおける延伸方向の寸法が変化しないように規制し、延伸温度またはそれ以上の温度にて加熱する所謂「ヒートセット」を施すことによっても、上記熱収縮処理を施すのと同様に寸法安定性を改善することができる。さらに、熱収縮とヒートセットとを組み合わせることもできる。

【0038】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】通気度および突刺強度は以下に示す方法で測定した。

（通気度）JIS K8117に準じ、安田精機製作所製ガーレ式デンソメータNo. 323-Autoを用い、膜面積 $642\text{mm}^2$ を空気 $10\text{cc}$ が通過する時間を測定し、この値を $10$ 倍して求めた。単位体積の空気が透過するのに要する時間であるので、この値が小さい程透過性が良好であることを示す。

【0040】（突刺強度）カトーテック社製ハンディー圧縮試験機KES-G5を用い、針の直径 $1.0\text{mm}$ 、先端形状Rが $0.5\text{mm}$ 、ホルダー径 $11.3\text{mm}$ 、押し込み速度 $2\text{mm/min}$ の条件で測定し、膜が破れる時の最大荷重を突刺強度（針貫通強度）とした。

【0041】

【実施例1】融点 $132^{\circ}\text{C}$ 、メルトインデックス（以下、「MI」と称す） $0.3$ の高密度ポリエチレンをTダイ押出機によりダイス温度 $220^{\circ}\text{C}$ 、ドラフト比 $40$ の条件にて長尺フィルム状に成形した。得られたフィルム状物は厚さ $20\mu\text{m}$ 、複屈折率 $0.032$ であった。このフィルムを2枚用い、交差角度が $60^{\circ}$ になるよう重ね合わせ、熱ロールにて、 $124^{\circ}\text{C}$ の温度にて30秒間接触させ積層一体化した。

【0042】次いで、この積層非多孔質フィルムを $25^{\circ}\text{C}$ の温度にて交差角の略2等分方向に延伸率が $50\%$ になるよう低温延伸し、さらに $110^{\circ}\text{C}$ にて同方向に延伸率が $150\%$ になるよう高温延伸した。その後、延伸

(5)

7

方向の寸法が変化しないように規制して110℃にて2分間加熱してヒートセットした。得られた積層多孔質フィルムの厚さは27μmであった。

【0043】得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0044】

【実施例2】非多孔質フィルムの積層において交差角度を30°にした点を除き実施例1と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層フィルムの厚さは28μmであった。得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0045】

【実施例3】非多孔質フィルムを3枚用い、交差角度が延伸方向に対して上から45°、0°、45°になるよう3枚重ね合せた点を除き実施例1と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの厚さは41μmであった。得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0046】

【実施例4】融点166℃、MI2.5のアイソタクチックポリプロピレン60重量部と、融点137℃、MI0.75の高密度ポリエチレン40重量部とを熔融混合し、Tダイ押出機によりダイス温度240℃、ドラフト比80の条件にて長尺フィルム状に成形した。得られたフィルム状物の厚さは22μm、複屈折率0.009であった。このフィルムを交差角度が90°になるよう2枚重ね合わせ、熱ロールを用い、147℃の温度にて30秒間接触させ積層一体化した。

【0047】次いで、この積層非多孔質フィルムを25℃の温度にて交差角度の略2等分方向に延伸率が100%になるよう低温延伸し、さらに105℃にて同方向に延伸率が200%になるように高温延伸した。さらに、延伸方向の寸法が変化しないように規制して105℃にて2分間加熱してヒートセットした。得られた積層多孔質フィルムの厚みは26μmであった。

【0048】得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0049】

【実施例5】外層が融点167℃、MI0.4のアイソタクチックポリプロピレン10重量部と、融点132℃、メルトインデックス0.75の高密度ポリエチレン90重量部の混合物となり、中間層が融点167℃、MI0.4のアイソタクチックポリプロピレン単体となるよう、押出温度220℃、ブロー比1.2にてインフレーション共押し出し成形を行ない、3層構造のチューブ状のフィルムを得た。得られた非多孔質フィルムは総厚さ

8

21μm、中間層厚さ11μm、外層が各5μmで、複屈折率0.014であった。

【0050】このチューブ状フィルムをスパイラル状にカットし、長手方向に対して配向方向が30°の角度をなす長尺状の非多孔質フィルムを得た。このフィルムを2枚用い、配向方向が交差するよう配置し、熱ロールを用いて124℃にて30秒間接触させ積層することにより交差角が60°の長尺状非多孔質積層フィルムを得た。

10 【0051】次いで、この長尺状積層非多孔質フィルムを25℃の温度にて交差角度の略2等分方向に延伸率が40%になるよう低温延伸し、さらに105℃にて同方向に延伸率が160%になるように高温延伸した。さらに、延伸方向の寸法が変化しないように規制して105℃にて2分間加熱してヒートセットした。得られた長尺状積層多孔質フィルムの厚みは27μmであった。

【0052】得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

20 【0053】

【比較例1】2層の配向方向がなす交差角度が0°である点を除いて実施例1と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの厚さは28μmであった。得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0054】

30 【比較例2】実施例1で使用した高密度ポリエチレンを用い、Tダイ押出機によりダイス温度220℃、ドラフト比40の条件にて長尺フィルム状に成形した。得られたフィルム状物は厚さ40μm、複屈折率0.025であった。次いで、この非多孔質フィルムを1枚用い、配向方向に実施例1と同一条件にて延伸を行った。得られた多孔質フィルムの厚さは28μmであった。得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0055】

40 【比較例3】実施例1で得られた厚さ20μm、複屈折率0.032の非多孔質フィルムを1枚用い、熱ロールに接触させ124℃、30秒間熱処理した。このフィルムを25℃の温度にて配向方向に延伸率が50%になるよう低温延伸し、さらに110℃にて同方向に延伸率が150%になるように高温延伸した。その後、延伸方向の寸法が変化しないように規制して110℃にて2分間加熱してヒートセットした。

50 【0056】次いで、得られた多孔質フィルムを2枚用い、交差角度が60°になるよう重ね合わせ、熱ロールにて、120℃の温度にて30秒間接触させ積層一体化しようとしたが、充分な層間の接着が得られなかった。厚さは28μmであった。

(6)

9

【0057】得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0058】

【比較例4】多孔質フィルムの積層時の温度が133℃であることを除いて比較例3と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの厚さは20μmであった。得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

10

【0059】

【比較例5】3層の配向方向がすべて延伸方向と同方向に重ね合せた点を除いて実施例3と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの厚さは42μmであった。得られた積層多孔質フィルムについて、通気度（ガーレ秒数）及び突刺強度を測定した結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

10

	材 料	積層方法			多孔質フィルム物性		
		積層枚数	積層時期	延伸方向に対する配向方向	厚さ(μm)	突刺強度(gf)	通気度(sec/100ml)
実施例1	PE	2	延伸前	−30°、30°	27	590	611
実施例2	PE	2	延伸前	−15°、15°	28	541	609
実施例3	PE	3	延伸前	−45°、0°、45°	41	1297	945
実施例4	PP/PEブレンド	2	延伸前	−45°、45°	26	601	624
実施例5	外層：PP/PEブレンド 内層：PP	2	延伸前	−30°、30°	27	582	705
比較例1	PE	2	延伸前	0°、0°	28	347	607
比較例2	PE	1	—	0°	28	364	581
比較例3	PE	2	延伸後	−30°、30°	28	374	1209
比較例4	PE	2	延伸後	−30°、30°	20	586	∞
比較例5	PE	3	延伸前	0°、0°、0°	42	504	952

【0061】上記の結果より、本発明の実施例1～5に示すように、予め成形したフィルムの配向方向を特定の方向に交差積層し、その後に延伸多孔化することにより、比較例1～5に示す方法と比較して格段に優れた特性の多孔質フィルムが得られることが確認できた。

【0062】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、熱可塑性樹脂を主体とする成形材料を成形後の複屈折率

が0.003以上になるようにフィルム成形し、前記フィルムの少なくとも2枚を配向方向が実質的に平行にならないように重ね合わせ、加熱して一体化し、このフィルムを一軸延伸して多孔化することにより、各層が延伸多孔化される前に積層されるため、積層時において孔を閉塞することがない。また、層間の密着性が充分大きいので突刺強度をはじめとする機械的性質に優れた多孔質フィルムを作製することができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// C08L 23:00

識別記号

F I

(72)発明者 樋口 浩之  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内